

PREPARATION OF Pt-ZEOLITE CATALYST FOR CONVERSION OF n-OCTANOL

Pembuatan Katalis Pt-Zeolit untuk Konversi n-Oktanol

I MADE SADIANA

Faculty of Teaching and Education Sciences, Palangkaraya University

IIP IZUL FALAH, TRIYONO

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Pt-zeolite catalyst has been prepared by immersing a sample of zeolite in PtCl_4 solution. After separation, the sample was dried and calcinated at 550°C for 4 hours under nitrogen stream. Furthermore, the sample was oxydized with oxygen gas at 350°C for 2 hours and reduced with hydrogen gas at 400°C for 2 hours.

Total amount of impregnated metal, acidity and surface area of the samples were determined by using atomic absorption spectrophotometric, gravimetric and gas sorption methods, respectively. The activity test was done in a fixed bed reactor and the result of the reaction were analyzed by using gas chromatograph.

The result of the characterization showed that the higher total amount of impregnated metal, the lower the surface area and total volume of pores. The acidity and the catalyst activity increase with the increasing of the total amount of impregnated metal.

The flow rate of feed and temperature reaction also influence yield conversion. The optimum yield of n-octanol conversion was obtained at 400°C with the showest flow rate of n-octanol and flow rate of H_2 gas was equal to 40 ml/minute.

Keywords: Catalyst, Impregnation, Characterization and Conversion.

PENDAHULUAN

Penggunaan katalis dalam proses industri dititik beratkan pada penggunaan katalis heterogen. Katalis heterogen umumnya digunakan dalam bentuk logam murni atau oksidanya. Logam murni yang biasa digunakan sebagai katalis adalah logam murni seperti platinum (Pt) dan palladium (Pd) [4]. Selain harganya yang mahal, katalis logam murni juga memiliki beberapa kelemahan seperti stabilitas termal dan luas permukaan yang rendah serta mudah terjadinya penggumpalan.

Usaha untuk mengatasi kelemahan dan memperbaiki kinerja katalis logam murni, salah satu alternatif yang dapat dilakukan adalah dengan mengembangkan komponen logam pada pengemban yang memiliki luas permukaan spesifik yang besar. Menurut Anderson dan Dawson (1976) beberapa bahan pengemban yang biasa digunakan adalah zeolit, silika, alumina dan karbon. Zeolit dipakai sebagai pengemban karena struktur kristal zeolit memiliki stabilitas termal dan luas permukaan yang tinggi dan dapat dibuat dalam berbagai bentuk yang diinginkan.

Jika atom-atom logam aktif didispersikan ke permukaan pengemban yang memiliki luas permukaan besar, maka diharapkan luas permukaan katalis semakin besar dan jumlah situs aktif semakin banyak. Dengan demikian kemungkinan kontak antara reaktan dengan katalis semakin banyak sehingga reaksi semakin cepat. Penggunaan pengemban juga dimaksudkan untuk mengurangi jumlah logam yang dibutuhkan, meningkatkan aktivitas dan meningkatkan daya tahan kinerja katalis [2].

Dalam pembuatan katalis logam-pengemban, kinerja katalis sangat dipengaruhi oleh kuantitas dan kualitas situs aktif. Kuantitas situs aktif berkaitan dengan jumlah komponen logam aktif, sedangkan kualitas situs aktif dipengaruhi oleh komposisi senyawa pengemban dan sistem dispersi logam pada pengemban. Berkaitan dengan hal tersebut, dikemukakan dua masalah dalam penelitian ini, yaitu: 1) pengaruh jumlah logam yang terimpregnasi terhadap karakter katalis, dan 2) pengaruh karakter katalis terhadap aktivitasnya.

EKSPERIMEN

Pembuatan katalis Pt/zeolit

Sejumlah sampel direndam dalam larutan Pt-Cl_4 , sedemikian hingga berat logam Pt dalam larutan masing-masing 0,5%; 0,25%; 0,125% (b/b) dari berat pengemban dibiarkan selama 24 jam, kemudian larutan diuapkan di atas pemanas listrik (heater). Katalis yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur 130°C selama 3 jam, dikalsinasi pada temperatur 550°C selama 4 jam dengan aliran gas nitrogen, dioksidasi dengan aliran gas oksigen pada temperatur 350°C selama 2 jam dan direduksi dengan aliran gas hidrogen pada temperatur 400°C selama 2 jam.

Pembuatan kandungan logam

Ditimbang 0,10 gram sampel yang telah dihaluskan dan dilarutkan dalam krus teflon dengan akuaregia dan sedikit asam flourida 40 %. Larutan diencerkan dalam labu takar plastik 50 ml sampai tanda batas. Sampel dianalisis kandungan logamnya dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS).

Penentuan keasaman sampel

Ditimbang 0,50 gram sampel yang telah dipanaskan dengan menggunakan krus porselen yang telah diketahui beratnya. Sampel dimasukkan ke dalam desikator. Desikator divakum dengan menggunakan pompa vakum selama 10 menit. Uap amonia dialirkan ke dalam desikator. Sampel dibiarkan selama 24 jam pada temperatur kamar. Desikator dibuka dan sampel dikeluarkan dan dibiarkan pada udara terbuka selama 4 jam agar amonia yang tidak teradsorpsi secara kimia lepas dari permukaan sampel, selanjutnya sampel ditimbang.

Penentuan luas permukaan dan distribusi ukuran pori.

Sampel ditimbang dan dimasukkan ke dalam wadah sampel. Sampel selanjutnya dipanaskan pada temperatur 200°C dan dilakukan pengusiran gas dengan gas nitrogen. Sampel didinginkan dengan nitrogen cair sehingga temperatur sampel mencapai 77 K. dengan mengubah tekanan gas N_2 , maka jumlah gas N_2 yang terkondensasi dapat ditentukan. Dari data ini selanjutnya

luas permukaan sampel, volume total pori dan rerata jari pori dapat dihitung.

Uji aktivitas katalis

Sampel katalis sebanyak $\pm 0,1$ gram dimasukkan ke dalam kolom reaktor dan sampel n-oktanol dimasukkan ke dalam buret. Selanjutnya dilakukan penyusunan alat seperti tampak pada gambar. Pemanas kolom reaktor dinyalakan sampai pada temperatur yang diinginkan dengan mengatur tegangan regulator. Penguap n-oktanol dipanaskan sampai temperatur 200°C . gas hidrogen dialirkan dari tangki menuju ruang penguap n-oktanol hingga laju aliran gas stabil. Laju alir gas hidrogen diamati pada alat pengukur laju alir (flow meter). Secara perlahan-lahan kran buret yang berisi n-oktanol dibuka, sedemikian hingga laju tetesan n-oktanol konstan. Laju penguapan n-oktanol diamati dengan melihat berkurangnya n-oktanol dalam buret per satuan waktu. Setelah campuran uap n-oktanol dan gas hidrogen melalui kolom reaktor, hasil reaksi ditampung dalam botol penampung yang tercelup dalam pendingin es. Botol dilepas dari rangkaian reaktor dan hasil reaksi dianalisis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi sampel

karakterisasi sampel meliputi penentuan jumlah logam yang terimpregnasi, luas permukaan, volume total pori, rerata jejari pori dan keasaman. Data hasil pengukuran dan perhitungan karakterisasi disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Jumlah logam, luas permukaan, volume pori, rerata jari pori dan keasaman.

No	Sampel	Jumlah Logam (% b/b)	Luas permukaan (m^2/g)	Volume pori (e-3 cc/g)	Rerata Jari pori (\AA)	Keasaman (mmol/g)
1	B1	0,10	111,30	72,49	13,03	3,68
2	B2	0,22	62,67	49,29	15,73	4,07
3	B3	0,46	31,67	38,38	23,96	4,08

Pengaruh jumlah logam yang terimpregnasi terhadap luas permukaan, volume total pori dan rerata jari pori

Dari data yang tercantum dalam Tabel 1 dapat dibuat grafik hubungan persentase logam yang terimpregnasi dengan luas

permukaan, volume total pori dan rerata jari pori, sebagaimana tersaji dalam Lampiran 1.

Jumlah logam yang terimpregnasi pada pengembangan berkaitan dengan luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jari-jari pori sampel. Lampiran 1a menunjukkan bahwa makin banyak jumlah logam yang terimpregnasi pada pengembangan, luas permukaan. Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa, pendispersian logam ke dalam pori-pori pengembangan dapat mengakibatkan tertutupnya mulut dan saluran pori-pori pengembangan.

Semakin banyak logam yang terimpregnasi ke dalam pori-pori pengembangan, maka kemungkinan mulut dan saluran pori-pori pengembangan yang tertutup oleh logam semakin banyak, sehingga mengakibatkan pada penentuan jumlah lapis tunggal gas nitrogen yang dapat teradsorpsi pada permukaan sampel semakin sedikit. Menurut teori BET [7], kapasitas lapis tunggal gas yang dapat teradsorpsi pada permukaan berbanding langsung dengan luas permukaan, sehingga semakin sedikit gas nitrogen yang dapat teradsorpsi pada permukaan sampel, maka luas permukaan dan volume total pori semakin kecil.

Lampiran 1b menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah logam yang terimpregnasi pada pengembangan, volume total pori makin kecil. Hal ini berkaitan dengan ukuran jari-jari ion logam Pt jauh lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari pori pengembangan. Dengan demikian pendispersian logam ke dalam pori-pori pengembangan menyebabkan penumpukan logam pada saluran pori pengembangan. Terjadinya penumpukan logam pada saluran pori pengembangan menyebabkan pendangkalan saluran pori, yang pada akhirnya menyebabkan volume total pori semakin kecil.

Lampiran 1c menunjukkan bahwa makin banyak jumlah logam yang terimpregnasi pada pengembangan, rerata jari-jari pori semakin besar. Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa rerata jari pori sangat berkaitan dengan saluran-saluran pori. Semakin banyak logam yang terimpregnasi ke dalam pori-pori pengembangan, maka kemungkinan saluran-saluran pori yang tersumbat semakin banyak, dalam hal ini adalah saluran-saluran pori yang memiliki jari-jari kecil (mikro pori), sehingga rerata jari porinya meningkat.

Pengaruh jumlah logam yang terimpregnasi dengan keasaman

Data yang tercantum pada Tabel 1 dapat dibuat grafik hubungan prosentase logam yang terimpregnasi dengan keasaman, sebagaimana tersaji dalam Lampiran 2, yang menunjukkan bahwa keasaman sampel mempunyai kecenderungan naik untuk kenaikan prosentase logam yang terimpregnasi pada sampel. Hasil ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Joharwan (1997), bahwa penambahan logam aktif dapat meningkatkan keasaman.

Hal ini menunjukkan bahwa logam mempunyai situs asam yang dapat mengadsorpsi basa amoniak. Untuk unsur-unsur logam golongan transisi dalam penelitian ini adalah logam Pt, situs asam logam ini berkaitan dengan orbital d yang belum penuh terisi elektron atau perbedaan energi antara orbital d dengan orbital yang belum terisi elektron tidak begitu besar, sehingga elektron-elektron orbital d akan berpindah ke orbital di luarnya. Dengan demikian memungkinkan untuk menerima pasangan elektron dari molekul amoniak. Semakin banyak jumlah partikel logam yang terdapat pada pengembangan, situs asamnya makin banyak sehingga kemungkinan untuk mengadsorpsi basa amoniak semakin besar.

UJI AKTIVITAS KATALIS

Untuk menentukan prosentase n-oktanol yang terkonversi, hasil reaksi dianalisis dengan menggunakan alat kromatografi gas (GC), dan untuk memperkirakan jenis produk yang dihasilkan, dilakukan analisis dengan menggunakan alat GC-MS.

Pengaruh temperatur terhadap aktivitas katalis

Menurut Arrhenius [3], salah satu faktor yang dapat mempercepat laju reaksi adalah dengan menaikkan temperatur reaksi, sedangkan menurut Gasser (1987) reaksi katalisis yang berlangsung pada permukaan padatan, kenaikan temperatur yang terlalu tinggi justru akan menurunkan jumlah reaktan yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Dalam reaksi katalisis yang berlangsung pada permukaan padatan, laju reaksi berbanding langsung dengan jumlah reaktan yang teradsorpsi. Dari fenomena ini, untuk mendapatkan produk konversi maksimum perlu dilakukan optimasi temperatur reaksi.

Hasil yang diperoleh dicantumkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Pengaruh temperatur terhadap konversi n-oktanol

No	Temperatur (°C)	Konversi (%)	
		Katalis Pt/zeolit	Tanpa katalis
1	300	19,59	0
2	350	24,49	0
3	400	40,10	0
4	450	39,34	0,11

Tabel 2 memperlihatkan bahwa katalis Pt/zeolit mampu mengkonversi n-oktanol pada paparan temperatur yang dipelajari. Prosentase n-oktanol yang terkonversi perlahan-lahan naik hingga mencapai 40,10 % pada temperatur 400 °C, kemudian stabil pada temperatur 450 °C untuk membuktikan bahwa konversi tersebut memang diakibatkan oleh aktivitas katalis, maka dilakukan uji aktivitas dengan reaksi termal (tanpa adanya katalis) pada paparan temperatur reaksi yang dipelajari. Pada rentang temperatur 300-400 °C belum terjadi reaksi dan pada kenaikan temperatur hingga 450 °C baru mulai terlihat hasil konversi yang sangat kecil yaitu 0,11 %.

Pengaruh laju alir umpan

Reaksi yang dijalankan pada reaktor dengan tumpukan katalis tetap dan uap n-oktanol dialirkan ke dalam reaktor (fixed bed reactor), untuk memperoleh konversi maksimum, waktu tinggal reaktan dalam reaktor harus cukup lama. Untuk melihat pengaruh laju alir umpan terhadap konversi n-oktanol dibuat grafik hubungan laju alir umpan dengan konversi sebagaimana disajikan pada Lampiran 3a dan 3b.

Lampiran 3a dan 3b memperlihatkan kecenderungan prosentase konversi n-oktanol makin kecil dengan kenaikan laju alir umpan n-oktanol dan laju alir gas H₂. Adanya penurunan tingkat konversi dengan kenaikan laju alir umpan kemungkinan besar disebabkan oleh proses adsorpsi akibat tumbukan antara molekul-molekul reaktan dengan permukaan katalis tidak efektif. Hal ini disebabkan molekul reaktan yang teradsorpsi pada permukaan katalis akan lepas kembali sebelum terjadi pembentukan produk akibat tertumbuk oleh molekul lain yang baru masuk ke dalam reaktor dengan laju alir yang besar. Akibatnya jumlah reaktan teradsorpsi yang dapat terkonversi menjadi semakin kecil.

Pengaruh kandungan logam terhadap aktivitas katalis

Penentuan pengaruh kandungan logam terhadap aktivitas katalis dilakukan pada kondisi operasi optimum yaitu pada temperatur 400 °C, laju alir gas hidrogen 40 ml/menit, dan laju umpan n-oktanol 0,49 ml/menit. Data yang diperoleh disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh jumlah logam yang terimpregnasi terhadap aktivitas katalis

No	Sampel	Jumlah logam yang terimpregnasi (%) (b/b)	Konversi (%)
1	A	-	11,90
2	B ₁	0,10	40,43
3	B ₂	0,22	48,63
4	B ₃	0,46	79,81

Data yang tersaji pada Tabel 3 menunjukkan bahwa kecenderungan prosentase konversi n-oktanol makin tinggi untuk kenaikan jumlah logam aktif, konversi tertinggi diperoleh dengan menggunakan katalis Pt/zeolit 0,46 % (b/b) yaitu sebesar 79,81 %. Hal ini menunjukkan bahwa makin banyak jumlah logam aktif yang terimpregnasi, maka jumlah situs aktif katalis makin banyak, sehingga peluang terjadinya adsorpsi reaktan pada permukaan katalis makin banyak. Langmuir [5] merumuskan bahwa, laju reaksi yang dikatalisis oleh padatan berbanding langsung dengan jumlah reaktan yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Dengan demikian kenaikan jumlah logam aktif dapat meningkatkan jumlah reaktan yang teradsorpsi sehingga laju reaksi makin cepat.

ANALISIS PRODUK REAKSI

Produk reaksi yang dianalisis adalah produk reaksi yang terkondensasi pada temperatur ± 15 °C dan tekanan 1 atm. Hasil analisis dengan menggunakan kromatografi gas (GC) diperoleh beberapa puncak kromatogram. Ini membuktikan bahwa katalis dapat bekerja (aktif) untuk reaksi konversi yang dijalankan. Untuk memperkirakan jenis produk, dilakukan analisis kualitatif dengan GC-MS.

Hasil analisis terhadap salah satu produk reaksi dengan menggunakan GC-MS menunjukkan bahwa puncak kromatogram

dengan waktu retensi 13,608 menit memiliki berat molekul 130 gr/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa dengan berat molekul 130 gr/mol sesuai dengan referensi yang diberikan oleh fragmentasi n-oktanol sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut sesuai dengan reaktan yang mempunyai berat molekul 130 gr/mol.

Puncak kromatogram dengan waktu retensi 11,752 menit, memiliki berat molekul 128 gr/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa dengan berat molekul 128 gr/mol sesuai dengan referensi yang diberikan oleh fragmentasi senyawa: oktanal, n-capryl aldehyd dan n-oktanal. Kemungkinan senyawa dengan berat molekul 128 gr/mol adalah n-oktanal sesuai dengan produk yang dihasilkan dari reaksi dehidrogenasi n-oktanol.

Puncak kromatogram dengan waktu retensi antara 7,000-7,908 menit, memiliki berat molekul 112 gr/mol. Sesuai dengan referensi yang diberikan berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa yang mungkin adalah: 1-oktena, 2-oktena (campuran cis-tran) dan 3-oktena. Sebagai kesimpulan sementara dari analisis ini, produk dominan yang dihasilkan dari reaksi katalitik dengan menggunakan katalis Pt/zeolit adalah oktena (olefin).

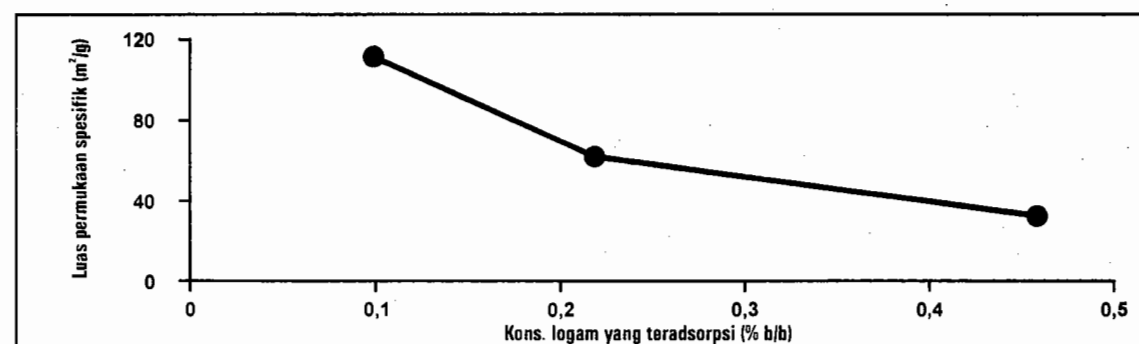
Dari hasil analisis produk reaksi dengan menggunakan GC-MS dapat dikatakan bahwa konversi n-oktanol dengan menggunakan katalis Pt/zeolit, 96,59 % produknya berupa produk reaksi dehidrasi, 3,41 % reaksi dehidrogenasi dan tanpa produk hidrodeoksigenasi.

KESIMPULAN

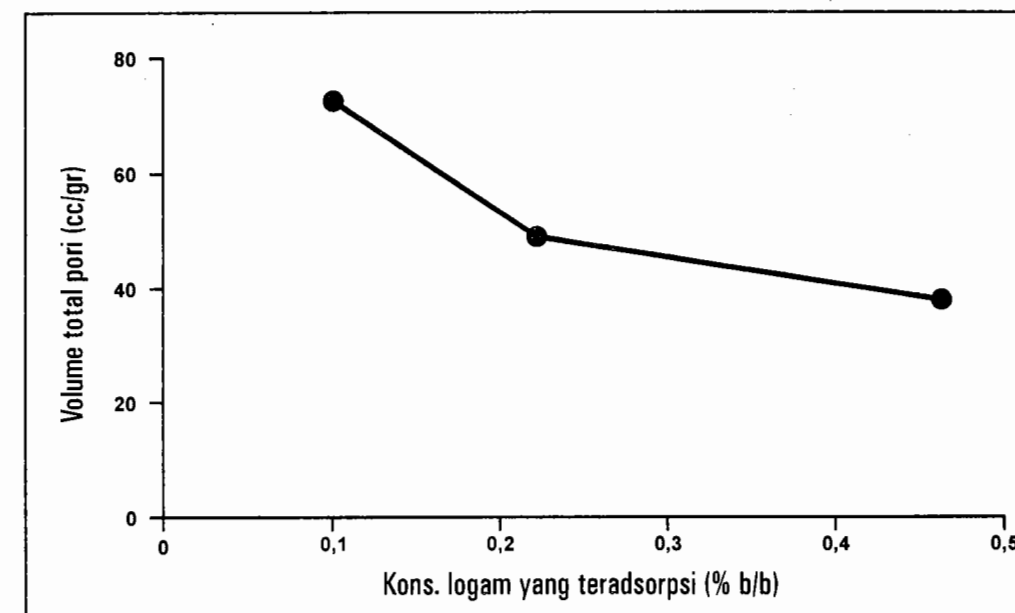
Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

DAFTAR LAMPIRAN

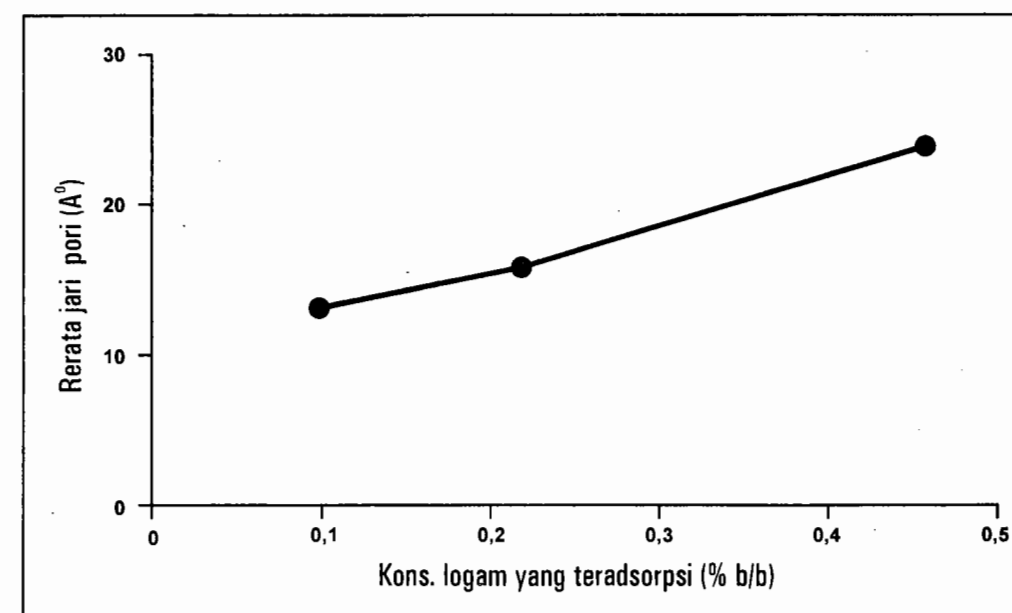
LAMPIRAN 1 a. Hubungan persentase logam yang terimpregnasi dengan luas permukaan spesifik.



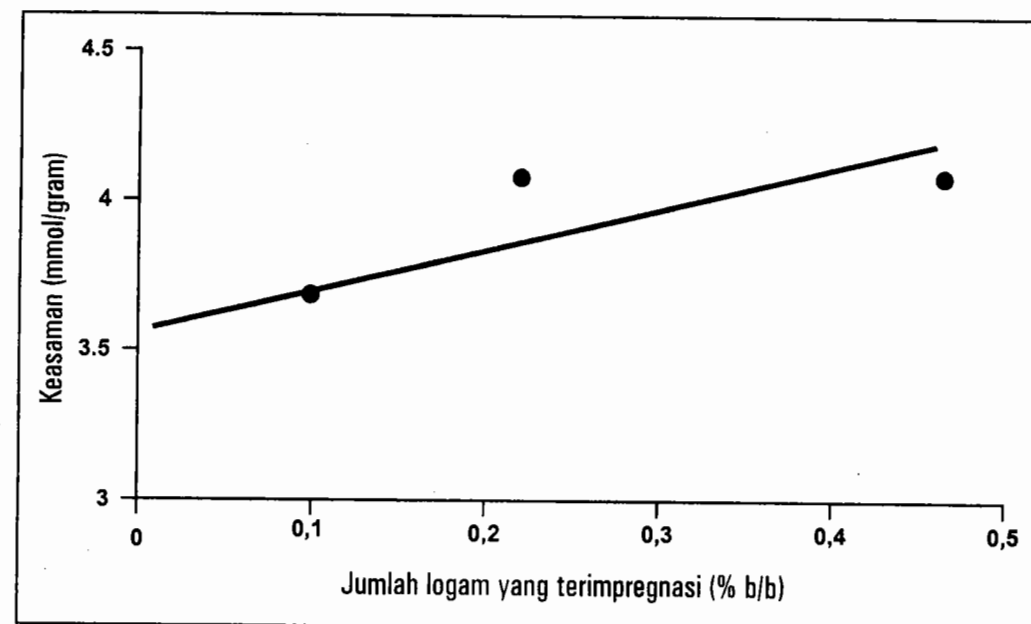
LAMPIRAN 1 b. Hubungan persentase logam yang terimpregnasi dengan volume total pori.



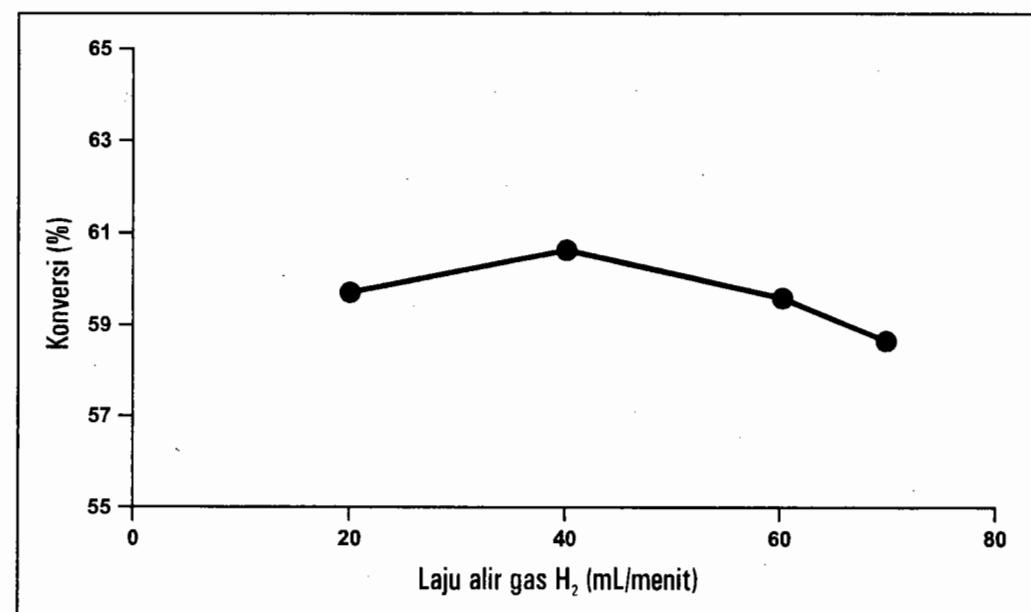
LAMPIRAN 1 c. Hubungan persentase logam yang terimpregnasi dengan rerata jari pori.



Lampiran 2. Hubungan jumlah logam yang terimpregnasi dengan keasaman.



Lampiran 3.a. Hubungan laju alir gas H₂ dengan aktivitas katalis.



Gambar 3.b. Hubungan laju alir umpan n-oktanol dengan aktivitas katalis.

